

# SURFACE COVERED MOLDED PRODUCT

2

Publication number: JP2002294153

Publication date: 2002-10-09

Inventor: YAMAMOTO TETSUYA

Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM IND

Classification:

- international: **C09D183/02; C09D183/04; C09D201/00; C09D183/02; C09D183/04; C09D201/00; (IPC1-7): C09D183/02; C09D183/04; C09D201/00**

- European:

Application number: JP20010103453 20010402

Priority number(s): JP20010103453 20010402

Report a data error here

## Abstract of JP2002294153

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a surface covered molded product which has a surface covered layer having excellent gas barrier properties, flexibility, and transparency. **SOLUTION:** The surface covered molded product has the surface covered layer, obtained from a composition comprising (A) a silicon compound of the formula 1:  $R<1>_m Si(OR<2>)_n$  (wherein  $R<1>$  is a 1-4C alkyl group;  $R<2>$  is hydrogen or a 1-4C alkyl group; (m) is 0 or a positive integer; and (n) is an integer of  $\geq 1$  and, simultaneously,  $m+n$  is 4) and/or its hydrolysis condensate and (B) a polymeric organic compound, partially or entirely on the surface of a molded product base material, and has a ratio of  $b/a=1.20-1.54$  (wherein (a) and (b) are ratios (C/Si) of carbon to silicon at the depth positions of  $t/10$  and  $t/2$  from the outermost surface of the surface covered layer, respectively, when the thickness of the above surface covered layer is taken as (t), measured by an electric field emission transmission microscope/X-ray microanalyzer).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

pgs.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-294153  
(P2002-294153A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002.10.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 D 183/02		C 0 9 D 183/02	4 J 0 3 8
183/04		183/04	
201/00		201/00	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2001-103453(P2001-103453)	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成13年4月2日(2001.4.2)	(72) 発明者	山本 哲也 大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社 日本触媒内
		(74) 代理人	100067828 弁理士 小谷 悦司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 表面被覆成形体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 ガスバリア性、可撓性および透明性に優れた表面被覆層を有する表面被覆成形体を提供する。

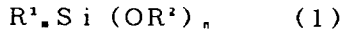
【解決手段】 成形体基材の表面の一部または全部が、一般式1

$$R^1 \text{—} Si(OR^2)_m \quad (1)$$

( $R^1$  はC1～4のアルキル基、 $R^2$  は水素またはC1～4のアルキル基を表し、 $m$ は0または正の整数、 $n$ は1以上の整数で、且つ $m+n$ は4である)の珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物と、高分子有機化合物(B)を含む組成物から得られる表面被覆層を有する表面被覆成形体であって、前記表面被覆層の厚みを $t$ とした場合の、該表面被覆層の最表面から $t/10$ および $t/2$ の深さ位置において、電界放射型透過電子顕微鏡-X線マイクロアナライザーで測定した炭素と珪素の比C/Siを夫々 $a$ および $b$ とすると、 $b/a=1.20\sim 1.54$ である表面被覆成形体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 成形体基材の表面の一部または全部が、下記一般式(1)



(式中 $R^1$ は同一または異なってもよく、置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基、 $R^2$ は同一または異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表し、 $m$ は0または正の整数、 $n$ は1以上の整数で、且つ $m+n$ は4である)で表される珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物と、高分子有機化合物(B)を含む組成物から得られる表面被覆層を有する表面被覆成形体であって、前記表面被覆層の厚みを $t$ とした場合の、該表面被覆層の最表面から $t/10$ および $t/2$ の深さ位置において、電界放射型透過電子顕微鏡-X線マイクロアナライザーで測定した炭素原子と珪素原子の比 $C/Si$ を、夫々 $a$ および $b$ とすると、

$$b/a = 1.20 \sim 1.54$$

であることを特徴とする表面被覆成形体。

【請求項2】 前記高分子有機化合物(B)が、前記珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物に対し、反応性を有する官能基を分子内に含有するものである請求項1に記載の表面被覆成形体。

【請求項3】 前記組成物がさらに、前記高分子有機化合物(B)に対し、反応性を有する官能基を分子内に含有する有機化合物(C)を含むものである請求項1に記載の表面被覆成形体。

【請求項4】 前記有機化合物(C)および/または前記高分子有機化合物(B)と該有機化合物(C)の反応物が、前記珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物に対し、反応性を有する官能基を分子内に含有するものである請求項3に記載の表面被覆成形体。

【請求項5】 ガスバリア性を有するものである請求項1～4のいずれかに記載の表面被覆成形体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスバリア性、透明性および可撓性に優れた表面被覆層を有する表面被覆成形体に関するものである。

【0002】

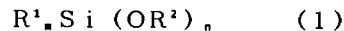
【従来の技術】酸素、窒素、炭酸ガス、水蒸気などの如き気体に対する透過度の小さいガスバリア材は、包装材料などを主体にして需要が増大している。本出願人はこれまで、プラスチックフィルムまたはシートなどの成形体基材にガスバリア性を付与するための組成物、および該組成物によって表面に可撓性および透明性のある表面被覆層を形成させた表面被覆成形体について種々の研究を行い、出願してきた(例えば特開平8-295848号、特願2000-247773号など)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の出願で提案してきた技術により、透明性、可撓性を兼ね備えたガスバリア性成形体を提供することが可能となったが、本出願人は、さらに優れたガスバリア性、可撓性および透明性を有する表面被覆層を形成した表面被覆成形体について検討を重ね、これを完成するに至った。本発明は、このような表面被覆成形体を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の表面被覆成形体は、成形体基材の表面の一部または全部が、下記一般式(1)



(式中 $R^1$ は同一または異なってもよく、置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基、 $R^2$ は同一または異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表し、 $m$ は0または正の整数、 $n$ は1以上の整数で、且つ $m+n$ は4である)で表される珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物と、高分子有機化合物(B)を含む組成物から得られる表面被覆層を有する表面被覆成形体であって、前記表面被覆層の厚みを $t$ とした場合の、該表面被覆層の最表面から $t/10$ および $t/2$ の深さ位置において、電界放射型透過電子顕微鏡-X線マイクロアナライザー(以下、「FE-TEM-XMA」という)で測定した炭素原子と珪素原子の比 $C/Si$ を、夫々 $a$ および $b$ とすると、

$$b/a = 1.20 \sim 1.54$$

であるところに要旨を有する。

【0005】上記の態様において、高分子有機化合物(B)は、珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物に対し、反応性を有する官能基を分子内に含有しているか、または、上記組成物がさらに、高分子有機化合物(B)に対し、反応性を有する官能基を分子内に含有する有機化合物(C)を含むことが好ましい。さらに後者の場合、有機化合物(C)および/または高分子有機化合物(B)と有機化合物(C)の反応物が、珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物に対し、反応性を有する官能基を分子内に含有することが推奨される。

【0006】このような本発明の表面被覆成形体は、優れたガスバリア性を有するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の表面被覆成形体は、シート状やフィルム状などを含む各種成形体基材の一部または全部を、上式(1)で表される珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物と、後述する高分子有機化合物(B)とを含む組成物から得られる皮膜、すなわち表面被覆層で被覆してなるもので、該表面被覆層(厚み： $t$ )の最表面から $t/10$ および $t/2$ の深さ位置において、FE-TEM-XMAで測定した炭素原子と珪素原子の比(以下、「 $C/Si$ 比」という)を、夫々

aおよびbとすると、 $b/a$ の範囲を1.20~1.54と規定するものである。

【0008】上記表面被覆層では、これを構成する高分子中において、縮重合反応によって緻密なポリシロキサン部分が形成されるが、 $C/Si$ 比は、この緻密なポリシロキサン部分の形成度を表す指標となる。すなわち、 $C/Si$ 比が大きいということは、緻密なポリシロキサン部分が少ないことを意味しており、表面被覆層のガスバリア性は乏しくなる。これに対し、 $C/Si$ 比が過度に小さくなると、緻密なポリシロキサン部分の増大により表面被覆層のガスバリア性は向上するが、可撓性が乏しく脆弱となり、特にフィルム状の成形体に適用すると、該表面被覆層が割れを起こしてガスバリア性を維持できなくなる。

【0009】また、上記縮重合反応は、後述の熱硬化によって行われるが、アルコールまたは水の脱離を伴うため、これが表面被覆層外に輩出されやすい最表面近傍および成形体基材との界面近傍ほど速く、深さ位置が表面被覆層の中央部分（以下、単に「表面被覆層の中央部分」という）に近づくほど遅く進行する。従って、上記縮重合反応の進行過程では、表面被覆層の最表面近傍および成形体基材との界面近傍には緻密なシロキサン部分が多く形成されているものの、上記中央部分に近づくほど、緻密なシロキサン部分は減少するといった傾斜的な構造をとる。これに対し、上記縮重合反応が完全に行われた場合は、表面被覆層の最表面からの深さ位置に関わらず、ほぼ一様に緻密なシロキサン部分が形成されることになる。すなわち、上記 $b/a$ は、上記縮重合反応が不十分な場合は大きく、該反応が進行するに従って1に近づくのである。

【0010】本発明では、表面被覆層において、良好なガスバリア性と可撓性を確保する観点から、 $b/a$ を1.20以上、好ましくは1.30以上、1.54以下、好ましくは1.50以下と規定した。緻密なシロキサン部分の形成が不十分な箇所は、いわばクッションのような役割を担い、これが表面被覆層の可撓性向上に大きく寄与すると考えられるが、本発明では、表面被覆層の中央部分近傍に緻密なシロキサン部分の形成が不十分な箇所をある程度残すことで、表面被覆層の可撓性を保持すると共に、表面被覆層の最表面側、および成形体基材との界面側に向けて傾斜的に緻密なシロキサン部分を増加させて、良好なガスバリア性を確保すべく、 $b/a$ を上記範囲とするのである。

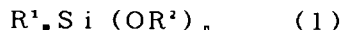
【0011】なお、本出願人は、本発明に係る表面被覆層において、表面被覆層の最表面からの深さ位置と、成形体基材との界面からの深さ位置が同じ箇所、例えば、表面被覆層の最表面からの深さ位置が $t/10$ の箇所と、 $9t/10$ の箇所（成形体基材との界面からの深さ位置が $t/10$ の箇所）では、緻密なシロキサン部分の形成は、近い程度であるといった知見も得ている。よっ

て、本発明の表面被覆成形体においては、上記表面被覆層の最表面から $9t/10$ の深さ位置において、FE-TEM-XMAで測定した $C/Si$ 比を $c$ とすると、 $b/c$ は1.10以上、好ましくは1.20以上であることが、上記 $b/a$ の範囲の規定と同じ理由により推奨される。

【0012】本発明の表面被覆成形体は、被覆基材の種類を特に限定するわけではなく、プラスチック、FRP（繊維強化プラスチック）、編物、織物、不織布、紙、合成紙など、あらゆるものに表面被覆層を形成して、本発明の表面被覆成形体とすることができる。中でも、プラスチックフィルム、ボトル、容器、あるいは種々の成形品などの樹脂成形体が、好ましい被覆基材として推奨される。

【0013】被覆基材を形成する樹脂の種類も特に限定されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどやこれらの共重合体などのポリエステル系樹脂；ポリアミド系樹脂；ポリスチレンなどのスチレン系樹脂；ポリ（メタ）アクリル酸およびそのエステルなどのアクリル系樹脂；ポリオキシメチレン；ポリアクリロニトリル；ポリ酢酸ビニル；エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）；ポリ塩化ビニル；ポリ塩化ビニリデン；ポリビニルアルコール；エチレン-ビニルアルコール共重合体；ポリエーテルケトン；ポリカーボネート；セロファン；ポリエーテルサルホン；ポリサルホン；ポリフェニレンサルホン；アイオノマー樹脂、フッ素樹脂などの熱可塑性樹脂が好ましく用いられるが、その他、被覆成形体の用途や他の要求特性によっては、メラミン樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ユリア樹脂、珪素樹脂、ポリイミドなどの熱硬化性樹脂を使用することも可能である。

【0014】本発明に係る表面被覆層は、下記一般式（1）



（式中 $R^1$ は同一または異なってもよく、置換されていてもよい炭素数1~4のアルキル基、 $R^2$ は同一または異なってもよく、水素原子または炭素数1~4のアルキル基を表し、 $m$ は0または正の整数、 $n$ は1以上の整数で、且つ $m+n$ は4である）で表される珪素化合物（A）および／またはその加水分解縮合物と、高分子有機化合物（B）を含む組成物から得られるものである。

【0015】上記の珪素化合物（A）および／またはその加水分解縮合物間での縮重合反応により、表面被覆層中に緻密なシロキサン部分を形成することができる。珪

素化合物(A)は、上記一般式(1)で表されるものであれば特に限定されない。具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジブトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジイソプロポキシシラン、ジエチルジブトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、γ-メルカプトプロビルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロビルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロビルトリエトキシシランなどのアルコキシシラン類、トリメチルシランノールなど、またはこれらの化合物を含む高分子有機化合物などが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。中でも、形成された被覆層が良好な耐湿性を示す点からテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランが好ましい。

【0016】表面被覆層形成時の乾燥の際(後述する)に上記珪素化合物の蒸発を防ぐため、該珪素化合物は予め加水分解縮合したものであることが好ましい。この加水分解縮合は公知の触媒を用いて行うことができ、また後述の溶媒中で反応させるのが有利である。

【0017】高分子有機化合物(B)は、表面被覆層に柔軟性と可撓性を与え、硬度や強度、緻密さを低下させることなく、表面被覆層の耐曲げ性や耐衝撃性を高める作用を発揮するものである。このような作用を有効に発揮させるためには、数平均分子量が250以上、好ましくは300以上で、30,000以下、より好ましくは10,000以下のものが推奨される。

【0018】高分子有機化合物(B)は、本発明に係る表面被覆層において上記のような作用を発揮し得るものであれば特に限定されないが、表面被覆層を形成するための上記組成物(以下、「表面被覆用組成物」という)中に含まれる他の化合物(主に、珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物)との相溶性が高く、該組成物中で均一に混合していることが好ましい。このような組成物を用いることで、安定したガスバリア性と可撓性を有し、さらには透明性に優れた表面被覆層の形成が可能となる。

【0019】表面被覆用組成物の均一性を高めるための本発明の好ましい態様としては、高分子有機化合物(B)が、珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物に対し、反応性を有する官能基、あるいは水素

結合などを形成するような親和性を有する官能基を分子内に含有する場合が挙げられる。

【0020】特に、高分子有機化合物(B)に、珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物に対して反応性を有する官能基を含有させることが有効である。このような官能基の存在により、これらの反応物の形成が可能となるが、この反応物は、珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物と、高分子有機化合物(B)とを相溶化させる相溶化剤としての作用を発揮する。

【0021】珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物に対して反応性を有する官能基としては、例えば水酸基、アルコキシシリル基、カルボキシル基、オキサゾニル基などが挙げられ、このような官能基を有する高分子有機化合物(B)としては、例えば、ポリビニルアルコール；γ-(メタ)アクリロキシプロビルトリアルコキシシランなどのシランカップリング剤を共重合したポリマー；(メタ)アクリル酸のホモポリマーやコポリマーなどが挙げられる。

【0022】表面被覆用組成物の均一性を高めるための、上記以外の好ましい態様としては、表面被覆用組成物がさらに、高分子有機化合物(B)に対し、反応性を有する官能基を分子内に含有する有機化合物(C)を含む場合が挙げられる。さらにこの場合、有機化合物(C)および/または高分子有機化合物(B)と該有機化合物(C)の反応物が、珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物に対し、反応性を有する官能基を分子内に含有していることが好ましい。

【0023】高分子有機化合物(B)が、珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物と直接反応できないものであっても、この両者と反応し得る有機化合物(C)を用いるか、高分子有機化合物(B)との反応により、珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物に対して反応性を有する官能基を生成するような有機化合物(C)を用いることで、珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物と、高分子有機化合物(B)を反応させることができる。こうして得られる反応物は、珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物と、高分子化合物(B)の相溶化剤としての作用を発揮するため、均一な表面被覆用組成物を得ることが可能となる。

【0024】この場合、推奨される高分子有機化合物(B)としては、例えば、アミノ基を分子内に含有するものが挙げられる。具体的には、ポリエチレンイミン類；ポリアリルアミン類；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノ基含有(メタ)アクリレートのホモポリマーや、これらアミノ基含有(メタ)アクリレートと他の(メタ)アクリレート類や(メタ)アクリル酸とのコポリマー、ポリオキシエチレンアルキルアミン類

などの高分子有機化合物が挙げられる。上記ポリエチレンイミン類としては、例えば日本触媒社製エポミンシリーズ（エポミンSP-003、エポミンSP-006、エポミンSP-012、エポミンSP-018、エポミンSP-103、エポミンSP-110、エポミンSP-200、エポミンSP-300、エポミンSP-1000、エポミンSP-1020など）が、またポリアリルアミン類としては、例えば日東紡績社製PAA-L、PAA-Hなどが好ましいものとして例示され、これらは単独で使用し得る他、必要により2以上を適宜組み合わせ併用しても構わない。これらのうち、ポリエチレンイミン類が、表面被覆層の可撓性などを高める上で特に有効である。該ポリエチレンイミン類は、分子内の一部のアミノ基が置換可能な任意の基や化合物で置換されていてもよい。

【0025】高分子有機化合物（B）が上記のようなアミノ基を有するものである場合、有機化合物（C）は、アミノ基に反応し得るエポキシ基、カルボキシル基、イソシアネート基、オキサゾリニル基、（メタ）アクリロイル基、アルデヒド基、ケトン基などの官能基を有すればよい。

【0026】さらに、有機化合物（C）が、さらに加水分解縮合基であるSi（OR<sup>3</sup>）（R<sup>3</sup>は同一または異なってもよく、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す）を有している場合は、高分子有機化合物（B）と反応する前もしくは反応後に加水分解縮合が進行し、また上記珪素化合物（A）の加水分解性縮合基と共加水分解縮合を起こして縮重合反応が進行していくため、速やかに緻密な表面被覆層を形成することが可能となる。この他、有機化合物（C）がエポキシ基を有する場合には、上記例示のような高分子有機化合物（B）と反応する際に該エポキシ基が開環して水酸基を生成するが、この水酸基も上記珪素化合物（A）の加水分解性縮合基と縮重合反応し得るため、このような有機化合物（C）も好ましく採用できる。

【0027】有機化合物（C）の具体例としては、フェニルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパングリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリエチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテルなどのグリシジルエーテル類；アジピン酸ジグリシジルエステル、フタ

ル酸ジグリシジルエステルなどのグリシジルエステル類；β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリイソプロポキシシラン、β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルメチルジメトキシシラン、β-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルトリイソプロポキシシラン、γ-グリシドキシプロビルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロビルメチルジエトキシシランなどのエポキシ基とSi（OR<sup>3</sup>）基（R<sup>3</sup>は前記と同じ意味）を有するシランカップリング剤（以下、「エポキシ基含有シランカップリング剤」と省略することがある）；γ-イソシアノプロビルトリメトキシシラン、γ-イソシアノプロビルトリエトキシシラン、γ-イソシアノプロビルメチルジメトキシシラン、γ-イソシアノプロビルメチルジエトキシシランなどのイソシアネート基とSi（OR<sup>3</sup>）基（R<sup>3</sup>は前記と同じ意味）を有するシランカップリング剤；トリレンジイソシアネート、1,4-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのイソシアネート類などが挙げられ、これらの1種または2種以上を用いることができる。また、有機化合物（C）が、高分子有機化合物（B）の官能基と反応し得る官能基を分子内に有する高分子化合物、またさらにSi（OR<sup>3</sup>）基（R<sup>3</sup>は前記と同じ意味）を有する高分子化合物であってもよい。

【0028】本発明においては、高分子有機化合物（B）が好ましく含有しているアミノ基との反応性が良好かつ形成される表面被覆層の耐湿性が優れている点で、エポキシ基含有シランカップリング剤を有機化合物（C）として使用することが好ましい。この場合、高分子有機化合物（B）との反応前か反応後に加水分解縮合を行うこと、および珪素化合物（A）の加水分解縮合基と共加水分解縮合を行うことが可能である。なお、高分子有機化合物（B）および有機化合物（C）は、上記例示の官能基を有するものに限定されるわけではなく、同様の作用を発揮できるものであれば、他の官能基を有するものであってもよい。

【0029】本発明に係る表面被覆層は、上記の組成物を成形体基材表面に塗布後、乾燥・硬化させて形成するため、表面被覆用組成物は液状であり、溶媒（D）も含む。溶媒（D）の種類にも格別の制限はないが、上記珪素化合物（A）と高分子有機化合物（B）、さらには好ましく用いられる有機化合物（C）を溶解し、もしくは

分散させ得る溶媒が好ましく、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、エチレングリコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；その他、テトラヒドロフラン、プロピルエーテル、水などが挙げられ、これらの1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0030】表面被覆用組成物での溶媒(D)の使用量は特に限定されないが、該組成物全量のうち20~95質量%とすることが好ましい。20質量%未満では、塗工中に組成物の粘度が上昇して均一塗工ができなくなることがあり、他方、95質量%を超えると、表面被覆層形成成分が低濃度となりすぎるため、ガスバリア性確保に必要な厚みを確保できなくなる恐れが生じてくる。

【0031】表面被覆用組成物の調製において、珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物と、高分子有機化合物(B)の合計量を100質量%とした場合、珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物は40質量%以上95質量%以下、好ましくは70質量%以上90質量%以下、すなわち、高分子有機化合物(B)が5質量%以上60質量%以下、好ましくは10質量%以上30質量%以下であることが推奨される。珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物の量が上記範囲を下回ると《高分子有機化合物(B)量が上記範囲を超えると》、十分なガスバリア性が得られず、表面被覆層の耐湿性も低下する。他方、珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物の量が上記範囲を超えると《高分子有機化合物(B)量が上記範囲を下回ると》、表面被覆層の可撓性が低下し、安定したガスバリア性能が得られない。

【0032】さらに有機化合物(C)を使用する際には、珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物と、高分子有機化合物(B)の合計量100質量部に対して、有機化合物(C)を5質量部以上30質量部以下、好ましくは10質量部以上25質量部以下加えることで、ガスバリア性能の低下を引き起こすことなく、該有機化合物(C)の上記作用を有効に発揮させることができる。

【0033】上記表面被覆用組成物の調製方法は特に限定されず、必要な化合物を溶媒(D)中で混合すればよい。なお、化合物間で反応を行う場合は、溶媒(D)中で予め珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物と、高分子有機化合物(B)を反応させておく方法や、有機化合物(C)を使用する場合には、溶媒(D)中で予め高分子有機化合物(B)と有機化合物(C)を反応させてから珪素化合物(A)および/またはその加水分解縮合物を加える方法、高分子有機化合物(B)の

存在下で珪素化合物(A)と有機化合物(C)を反応させながら(A)を《(C)が加水分解性基を有する場合は(C)も》加水分解する方法などが、該組成物の安定性を高める点で好ましく採用される。また、上述の、珪素化合物(A)の加水分解縮合は、これらの反応前、あるいは反応後に行なってもよい。よって、成形体基材に塗布する前の表面被覆用組成物中には、上記の各化合物のみならず、これらの反応物が含まれている場合もある。

10 【0034】例えば好ましい一例の、テトラメトキシシランオリゴマー《上記(A)の加水分解縮合物》、ポリエチレンイミン《上記(B)》およびア-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン《上記(C)》を含む表面被覆用組成物の調製では、まずポリエチレンイミンとア-グリシドキシプロビルトリメトキシシランをメタノール中、室温~65℃で1~24時間反応させる。これを室温まで冷却した後、メタノール/水混合液を加え、さらに30分~5時間反応させる。これに、テトラメトキシシランオリゴマーのメタノール溶液を加え、30分~24時間反応させて、上記各化合物の反応物も含む表面被覆用組成物を得ることができる。

【0035】上記表面被覆用組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で、硬化触媒、濡れ性改良剤、可塑剤、消泡剤、増粘剤などの無機・有機系各種添加剤を必要に応じて添加することも可能である。

【0036】こうして得られる表面被覆用組成物を、上述の被覆基材(成形体基材)に塗布する。塗布方法は特に限定されず、例えば、ロールコーティング法、ディップコーティング法、バーコーティング法、ノズルコーティング法、ダイコーティング法、スプレーコーティング法などや、これらを組み合わせた方法を採用できる。

【0037】塗布後は、表面被覆層の乾燥・硬化を行うが、b/a、b/cを上述の範囲とするためには、かかる乾燥・硬化工程での条件の選択が重要となる。乾燥・硬化工程での好ましい温度、時間といった条件は、表面被覆層に使用する化合物の種類や、塗布量などにより変化するため、一概には決められない。例えば上記の、テトラメトキシシランオリゴマー、ポリエチレンイミンおよびア-グリシドキシプロビルトリメトキシシランと、これらの反応物を含む表面被覆用組成物を用いて、後述する好ましい厚みの表面被覆層を形成させる場合では、該表面被覆用組成物を成形体基材に塗布後、60~100℃で10秒~2分乾燥させる。その後室温~60℃で2~7日間熟成させて硬化を進めることで、b/a、b/cを上述の範囲とすることが可能である。なお、上記条件は、あくまで本発明の要件を満足する表面被覆成形体を製造し得る条件の一例であって、この製造条件に限定されるわけではない。

【0038】上記乾燥・硬化後の表面被覆層の厚みは特に限定されないが、表面被覆成形体として十分なガスバ

リア性を付与するには、通常、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下の範囲が好ましい。より一般的には $0.3\mu\text{m}$ 以上 $3\mu\text{m}$ 以下である。ちなみに、表面被覆層が薄すぎる場合は、十分なガスバリア性が得られないことがあり、他方、厚すぎると表面被覆層が可撓性不足となって折り曲げ力などを受けた際に割れを起こしやすくなり、使用時にガスバリア性を失う恐れが生じるからである。

【0039】本発明の表面被覆成形体の表面被覆層上には、さらに金属または金属酸化物蒸着膜を積層してもよく、これら蒸着膜の積層によって一段と高度なガスバリア性を表面被覆成形体に付与することができる。ちなみに、本発明に係る表面被覆層は蒸着層との密着性にも優れており、蒸着層を積層しても高い可撓性を示す。蒸着層構成金属としてはアルミニウムが好ましく、金属酸化物としてはシリカやアルミナが好ましい。蒸着方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンブレーティング法などの物理蒸着法（PVD）や、化学蒸着法（CVD）など、公知の方法が採用できる。

【0040】さらに、表面被覆成形体の表面被覆層または上記蒸着層上に、単一または複数層の熱可塑性樹脂を積層することもできる。熱可塑性樹脂層を設けることで、耐水蒸気性を向上させると共に、表面被覆成形体にヒートシール性や印刷性などの性能を付与することが可能となる。ここで使用される熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体の如き汎用のオレフィンの単独または共重合樹脂が、ヒートシール性や耐水蒸気性に優れたものとして推奨される。その他、ポリスチレン、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレンテレフタレート、ポリアクリロニトリル、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリビニルアルコール、セロファン、ナイロンなどを使用することもでき、これらの熱可塑性樹脂にポリ塩化ビニリデンをコートしたフィルムを積層してもよい。

【0041】表面被覆成形体への上記熱可塑性樹脂の積層は、公知の接着剤を用いるドライラミネートや、エクストルージョンラミネート、ホットメルトラミネートなどの公知の方法を採用できる。積層時に用いる接着剤の種類は特に限定されず、ポリウレタン系、ポリエステル系、エポキシ系、アルキルチタネート系、ポリエチレン\*

\*イミン系、ポリブタジエン系、エチレン-酢酸ビニル共重合体、低分子量ポリエチレン、ワックスなどが使用できる。さらに、接着性を上げるためにコロナ処理等の表面処理を行ってもよい。

【0042】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定するものではなく、前・後記の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施することは全て本発明の技術的範囲に包含される。

【0043】なお、本実施例において、酸素透過度は、温度 $20^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $60\%\text{RH}$ の条件で、モダンコントロールズ社製の酸素透過度測定装置によって測定した。また、FE-TEM-XMAによるC/Si比測定は、FE-TEM部に日立製作所社製「HF-2000（加速電圧 $200\text{kV}$ ）」を、XMA部にKevex社製「Sigma（エネルギー分散型、ビーム径 $1\text{nm}\phi$ ）」を使用した。

【0044】実施例

ポリエチレンイミン（日本触媒社製、エポミンSP-018） $10\text{g}$ と、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン $8\text{g}$ およびメタノール $100\text{g}$ の混合液を $60^{\circ}\text{C}$ で3時間反応後、室温まで冷却し、水 $4\text{g}$ とメタノール $10\text{g}$ の混合液を加えて30分反応させた。これにテトラメトキシシランオリゴマー（多摩化学社製、Mシリケート51） $40\text{g}$ とメタノール $220\text{g}$ の混合液を加えて1時間反応させて表面被覆用組成物を得た。

【0045】この組成物を $25\mu\text{m}$ 厚のPETフィルムに、乾燥後の厚みが $1\mu\text{m}$ になるように塗布し、 $100^{\circ}\text{C}$ で20秒乾燥後、さらに $60^{\circ}\text{C}$ で5日熟成させて硬化を進め、表面被覆成形体を得た。この表面被覆成形体の特性評価の結果を表1に示す。

【0046】比較例

実施例で使用した表面被覆用組成物を $25\mu\text{m}$ 厚のPETフィルムに、乾燥後の厚みが $1\mu\text{m}$ になるように塗布し、 $60^{\circ}\text{C}$ で10秒乾燥後、さらに $40^{\circ}\text{C}$ で1日熟成させて硬化を進め、表面被覆成形体を得た。この表面被覆成形体の特性評価の結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

	C/Si比			b/a	b/c	酸素透過度 $\text{ml}/\text{m}^2\cdot 24\text{hrs}\cdot \text{atm}$
	a	b	c			
実施例	6.8	10.1	7.8	1.49	1.29	1.1
比較例	7.4	12.7	7.9	1.72	1.61	34

【0048】表1から以下のように考察できる。実施例の表面被覆成形体は、 $b/a$ が本発明の範囲を満たしており、酸素透過度が極めて低く、良好なガスバリア性を有している。これに対し、比較例の表面被覆成形体は、 $b/a$ が本発明の範囲外であり、実施例の表面被覆成形

体に比べて酸素透過度が大きく、ガスバリア性が劣る。なお、これらの表面被覆成形体について $180^{\circ}$ 曲げ試験を行ったところ、実施例、比較例ともに表面被覆層にクラックが生じることはなく、良好な可撓性を有していた。また、これらの表面被覆成形体に係る表面被覆層の



透明性を目視により評価したが、実施例、比較例ともに良好であった。

【0049】

【発明の効果】本発明は以上のように構成されており、成形体基材表面に、特定の組成で、且つ特定の深さ位置＊

＊でのC/Si比を制御し、高度なガスバリア性と可撓性を備えた表面被覆層を有する表面被覆成形体を提供することができた。特にフィルム状またはシート状の成形体とすることで、各種の包装材料として有用なガスバリア材を提供できる。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J038 CE021 CE022 CG031 CG032  
CG141 CG142 CH201 CH202  
CR071 CR072 DB002 DF041  
DF042 DG262 DJ011 DJ012  
DL022 DL032 DL092 DL112  
DL121 DL122 GA03 GA06  
GA08 GA15 JA26 JA28 KA06  
MA14 NA08 NA12 PA18 PB04  
PC08 PC10